



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q79435

Hiroshi KATO, et al.

Appln. No.: 10/758,091

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 5264

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: January 16, 2004

For: TONER AND IMAGE-FORMING APPARATUS USING THE TONER

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are five (5) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-009905
Japan 2003-028678
Japan 2003-028679
Japan 2003-029571
Japan 2003-038280

Date: June 25, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 1 7 日
Date of Application:

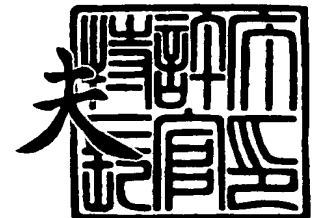
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 9 9 0 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 0 9 9 0 5]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 J0095383

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 加藤 洋

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 宮川 修宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095728

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上柳 雅誉

 【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107076

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107261

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーおよび該トナーを用いる画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；

(2) 酸化チタン微粒子を外添する工程；および

(3) 正帯電性シリカ微粒子を外添する工程；をこの順で行って得られる、トナー。

【請求項 2】 (1) 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；

(2) 酸化チタン微粒子を外添する工程；

(3) 正帯電性シリカ微粒子を外添する工程；および、

(4) 長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添する工程；
をこの順で行って得られる、トナー。

【請求項 3】 (1) 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；

(2) 酸化チタン微粒子を外添する工程；および

(3') 正帯電性シリカ微粒子と長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子とを外添する工程；をこの順で行って得られる、トナー。

【請求項 4】 前記負帯電性シリカ微粒子が、平均粒子径の異なる 2 種類の負帯電性シリカ微粒子であり、平均粒子径の大きい負帯電性シリカ微粒子と平均粒子径の小さい負帯電性シリカ微粒子との添加量が、質量比で 1 : 3 ~ 3 : 1 である、請求項 1 から 3 のいずれかの項に記載のトナー。

【請求項 5】 前記酸化チタン微粒子と前記正帯電性シリカ微粒子とが、質量比で 1 : 3 ~ 3 : 1 となるように外添される、請求項 1 から 4 のいずれかの項に記載のトナー。

【請求項 6】 前記酸化チタン微粒子が、ルチルーアナターゼ型酸化チタンの微粒子である、請求項 1 から 5 のいずれかの項に記載のトナー。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 のいずれかの項に記載のトナーを用いる画像

形成装置。

【請求項 8】 前記画像形成装置が、静電潜像が形成される潜像担持体と、該潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送するトナー担持体、および該トナー担持体により該潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器とを少なくとも備える、請求項 7 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電潜像を現像し、熱定着により画像を形成するために用いられるトナー、およびこのトナーを用いる画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、静電画像形成用のトナーは、顔料あるいは染料などの着色成分および必要に応じて電荷制御剤などを含む結着樹脂からなる微粒子をトナー母粒子とし、このトナー母粒子の外部（表面）に、流動性の付与あるいは帯電性の制御などを目的として、外添剤を添加する方法で製造されている。外添剤としては、正帯電性シリカ微粒子、負帯電性シリカ微粒子、シリカ以外の無機微粒子（酸化チタンなど）、脂肪酸金属塩などが使用されている。

【0003】

例えば、トナー母粒子に正帯電性疎水性シリカ微粒子を外添したトナー、正帯電性疎水性シリカ微粒子および負帯電性疎水性シリカ微粒子を外添したトナー、正帯電性疎水性シリカ微粒子と低電気抵抗値の無機微粒子（例えば、酸化チタンなどの金属酸化物無機粒子）を外添したトナー（いずれも、特許文献 1 および特許文献 2 参照）、あるいは大きさの異なる 2 種類の正帯電性の物質（例えばシリカ）と無機微粒子とを外添したトナー（特許文献 3 参照）などが知られている。なお、この特許文献 1～3 では、負帯電性の結着樹脂が使用されている。

【0004】

また、トナー母粒子に正帯電性疎水性シリカ微粒子および負帯電性疎水性シリカ微粒子を外添したトナー（特許文献4参照）、あるいは疎水性シリカ微粒子あるいは疎水性チタニアを第1成分、第1成分よりも粒径の大きい疎水性シリカ微粒子あるいは疎水性チタニアを第2成分、無機微粒子を第3成分、および脂肪酸金属塩を第4成分として、これらの第1～第4成分をトナー母粒子に同時に外添するか、第1成分を最後に外添する方法によって得られる、帯電立ち上がり性に優れたトナー（特許文献5参照）が知られている。

【0005】

さらに、トナー母粒子に酸化チタン微粒子とシリカ微粒子とをこの順で外添してトナーを得る方法によって、外添剤の遊離が抑制されたトナーが得られることを記載する文献（特許文献6参照）もある。

【0006】

しかし、これらの特許文献1～6に記載の方法で得られたトナーは、帯電制御あるいは流動性の制御を行う外添剤（正帯電性シリカ微粒子、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子など）がトナー表面から離脱しやすく、トナーの流動性の低下あるいは帯電性低下などを引き起こし、それによって、転写効率の低下、画像濃度の低下などが起こる。

【0007】

【特許文献1】

特開2000-267337号公報

【特許文献2】

特開2002-14487号公報

【特許文献3】

特開2002-214834号公報

【特許文献4】

特開平11-231571号公報

【特許文献5】

特開2001-100452号公報

【特許文献6】

特開 2002-72544 号公報

【特許文献 7】

特開 2002-202622 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、正帯電性シリカ微粒子、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子などの外添剤の離脱が少なく、長期間帯電性を維持でき、流動性、転写効率が高く画像濃度の低下することがないトナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（１）結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；（２）酸化チタン微粒子を外添する工程；および（３）正帯電性シリカ微粒子を外添する工程；をこの順で行って得られる、新規なトナーを提供する。

【0010】

また、本発明は、（１）結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；（２）酸化チタン微粒子を外添する工程；（３）正帯電性シリカ微粒子を外添する工程；および、（４）長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添する工程；をこの順で行って得られる、新規なトナーを提供する。

【0011】

さらに、本発明は、（１）結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；（２）酸化チタン微粒子を外添する工程；および（３'）正帯電性シリカ微粒子と長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子とを外添する工程；をこの順で行って得られる、新規なトナーを提供する。

【0012】

好ましい実施態様においては、前記負帯電性シリカ微粒子が、平均粒子径の異なる２種類の負帯電性シリカ微粒子であり、平均粒子径の大きい負帯電性シリカ微粒子と平均粒子径の小さい負帯電性シリカ微粒子との添加量が、質量比で１：

3～3：1である。

【0013】

また、別の好ましい実施態様においては、前記酸化チタン微粒子と前記正帯電性シリカ微粒子とが、質量比で1：3～3：1となるように外添される。

【0014】

好ましい実施態様においては、前記酸化チタン微粒子は、ルチルーアナターゼ型酸化チタンの微粒子である。

【0015】

本発明は、また、上記いずれかのトナーを用いる画像形成装置に関する。

【0016】

好ましい実施態様においては、前記画像形成装置は、静電潜像が形成される潜像担持体と、該潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送するトナー担持体、および該トナー担持体により該潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器とを少なくとも備えている。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーは、トナー母粒子に、負帯電性シリカ微粒子、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子などの材料を特定の順序で添加して得られる。本明細書において、負帯電性シリカ微粒子、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子などのトナー母粒子に外部から添加する材料を外部添加剤あるいは外添剤といい、トナー母粒子の外部（表面）にこれらの外部添加剤（外添剤）を付着させることを外添という。

【0018】

まず、本発明に用いられる材料である、(i) トナー母粒子並びにトナー母粒子を構成する材料（結着樹脂および着色剤、並びに離型剤、分散剤、帯電制御剤、磁性剤などのいわゆる内添剤）、(ii) 負帯電性シリカ微粒子、(iii) 正帯電性シリカ微粒子、(iv) 酸化チタン微粒子、(v) 長鎖脂肪酸またはその塩、その他、必要に応じて添加される(vi) 無機微粒子について説明し、ついで、本

発明のトナーについて説明する。

【0019】

(I) 本発明に用いられる材料

(i) トナー母粒子

トナー母粒子は、結着樹脂および着色剤を含み、必要に応じて、離型剤、分散剤、荷電制御剤、磁性剤などの内添剤を含有する。

【0020】

(結着樹脂)

結着樹脂としては、トナーとして一般的に用いられる樹脂が用いられる。このような結着樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、アクリレート系樹脂あるいはメタアクリレート系樹脂（以下、（メタ）アクリレート系樹脂という）、スチレンーアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、およびこれらの樹脂の構成成分を含む共重合体などが用いられる。

【0021】

中でも、ポリスチレン系樹脂およびスチレンー（メタ）アクリレート系樹脂共重合体が好ましく用いられる。

【0022】

ポリスチレン系樹脂としては、例えば、水素添加スチレン樹脂、スチレンーイソブチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルー塩化ポリエチレンーすチレン共重合体（AC S樹脂）、スチレンーp-クロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンーブタジエン架橋ポリマー、スチレンーブタジエンー塩素化パラフィン共重合体、スチレンーアリルアルコール共重合体、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーマレイン酸エステル共重合体、スチレンーイソブチレン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0023】

スチレンー（メタ）アクリレート系樹脂共重合体としては、例えば、アクリレートースチレンーアクリロニトリル共重合体（ASA樹脂）、スチレンージエチルアミノーエチルメタアクリレート共重合体、スチレンーメチルメタアクリレート共重合体、スチレンー n -ブチルメタアクリレート共重合体、スチレンーメチルメタアクリレートー n -ブチルアクリレート共重合体、スチレンーメチルメタアクリレートーブチルアリレートー N -（エトキシメチル）アクリルアミド共重合体、スチレンーグリシジルメタアクリレート共重合体、スチレンーブタジエンージメチルアミノエチルメタアクリレート共重合体、スチレンーアクリル酸エステルーマレイン酸エステル共重合体、スチレンーメタアクリル酸メチルーアクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、スチレンー n -ブチルアリレートーエチルグリコールメタアクリレート共重合体、スチレンー n -ブチルメタアクリレートーアクリル酸共重合体、スチレンー n -ブチルメタアクリレートー無水マレイン酸共重合体、スチレンーブチルアクリレートーイソブチルマレイン酸ハーフエステルージビニルベンゼン共重合体、スチレンーブタジエンーアクリレート共重合体、スチレンーアクリレート共重合体などが挙げられる。

【0024】

画像形成におけるトナーの定着を熱定着法により行う場合、結着樹脂のフロー軟化点（ T_m ）は低いことが好ましい。 T_m は、例えば、85～140℃であることが好ましく、90～120℃がより好ましく、100～110℃であることがさらに好ましい。結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、40～90℃であることが好ましく、50～80℃であることがさらに好ましい。なお、フロー軟化点（ T_m ）は、結着樹脂1.0gをペレット状に加圧成形してサンプルとし、（株）島津製作所製「フローテスターCFT-500D」を用いて、下記条件にて測定する。昇温速度 5℃/分；シリンダー圧力2.0MPa；ダイ穴径1.0mm；ダイ穴長1.0mm； T_m 算出法1/2法。さらに、結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、結着樹脂10mgをアルミニウム製セルにパッキングし、セイコーインスツルメント（株）製「DSC120」を用いて下記の条件で測定する。測定温度0～200℃；昇温速度10℃/分；2度目の昇温時のDSC曲線より読み取る。

【0025】

圧力定着法によりトナーの定着が行われる場合、結着樹脂としてはワックス状の樹脂が好ましく用いられる。ポリエチレン樹脂、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、天然ワックスなどが例示される。

【0026】

結着樹脂は、乳化重合、分散重合、懸濁重合などの重合法、混練・粉碎・分級工程を含む粉碎法などの方法によって、製造される。最終的に得られるトナー粒子の均一性あるいは流動性を考慮すると、結着樹脂は重合法で得られる樹脂が好ましい。

【0027】

また、上記樹脂は単独で用いてもよく、2種類以上をブレンドして用いてもよい。上記樹脂は例示であり、これらに限定されないことはいうまでもない。

【0028】

(着色剤)

着色剤としては、以下に示すような、有機顔料、無機顔料、および染料が使用できる。有機および無機顔料のうち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、四三酸化鉄、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭などが用いられる。

【0029】

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザイエロー、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどが用いられる。

【0030】

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKMなどが用いられる。

【0031】

赤色系顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピロゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどが用いられる。

【0032】

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどが用いられる。青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどが用いられる。

【0033】

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどが用いられる。

【0034】

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などが用いられる。

【0035】

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイต์などが用いられる。

【0036】

また、染料としては、塩基性染料、酸性染料、分散染料、直接染料などが用いられる。このような染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどが例示される。

【0037】

本発明が、透光性カラートナーである場合、着色剤としては、以下に示す種々の顔料、染料が用いられる。

【0038】

黄色顔料としては、C.I.10316（ナフトールイエロー S）、C.I.11710（ハンザエロー 1 0 G）、C.I.11660（ハンザエロー 5 G）、C.I.11670（ハンザエロー 3 G）、C.I.11680（ハンザエロー G）、C.I.11730（ハンザエロー GR）、C.I.11735（ハンザエロー A）、C.I.11740（ハンザエロー NR）、C.I.12710（ハンザエロー R）、C.I.12720（ピグメントイエロー L）、C.I.21090（ベンジジンエロー）、C.I.21095（ベンジジンエロー G）、C.I.21100（ベンジジンエロー GR）、C.I.20040（パーマネントエロー NC G）、C.I.21220（バルカンファストエロー 5）、C.I.21135（バルカンファストエロー R）などが用いられる。

【 0 0 3 9 】

赤色顔料としては、C.I.12055（スターリン I）、C.I.12075（パーマネントオレンジ）、C.I.12175（リソールファストオレンジ 3 G L）、C.I.12305（パーマネントオレンジ G T R）、C.I.11725（ハンザエロー 3 R）、C.I.21165（バルカンファストオレンジ G G）、C.I.21110（ベンジジンオレンジ G）、C.I.12120（パーマネントレッド 4 R）、C.I.1270（パラレッド）、C.I.12085（ファイヤーレッド）、C.I.12315（ブリリアントファストスカーレット）、C.I.12310（パーマネントレッド F 2 R）、C.I.12335（パーマネントレッド F 4 R）、C.I.12440（パーマネントレッド F R L）、C.I.12460（パーマネントレッド F R L L）、C.I.12420（パーマネントレッド F 4 R H）、C.I.12450（ライトファストレッド トナー B）、C.I.12490（パーマネントカーミン F B）、C.I.15850（ブリリアントカーミン 6 B）などが用いられる。

【 0 0 4 0 】

青色顔料としては、C.I.74100（無金属フタロシアニンブルー）、C.I.74160（フタロシアニンブルー）、C.I.74180（ファーストスカイブルー）などが用いられる。

【 0 0 4 1 】

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 ～ 2 0 質量部、好ましくは 2 ～ 1 0 質量部使用することが望ましい。2 0 質量部より多いとトナーの定着性および透明性が低下し、一方、1 質量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがある。

【0042】

(離型剤)

離型剤としては、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、芳香族基を有する変性ワックス、脂環基を有する炭化水素化合物、天然ワックス、炭素数12以上の長鎖脂肪酸またはそのエステル、長鎖脂肪酸金属塩(金属石鹸)、脂肪酸アミド、脂肪酸ビスアミド等が使用される。上記離型剤のうち、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックスおよび金属石鹸が好ましく用いられる。

【0043】

パラフィン系ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス(日本石油(株)製あるいは日本精蠟(株)製)、マイクロワックス(日本石油(株)製)、マイクロクリスタリンワックス(日本精蠟(株)製)、硬質パラフィンワックス(日本精蠟(株)製)、PE-130(ヘキスト製)、三井ハイワックス110P(三井石油化学(株)製)、三井ハイワックス220P(三井石油化学(株)製)、三井ハイワックス660P(三井石油化学(株)製)、三井ハイワックス210P(三井石油化学(株)製)、三井ハイワックス320P(三井石油化学(株)製)、三井ハイワックス410P(三井石油化学(株)製)、三井ハイワックス420P(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-1141(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-2130(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-4020(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-1142(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-5020(三井石油化学(株)製)、密ロウ、カルナバワックス、モンタンワックス等を挙げることができる。

【0044】

ポリオレフィン系ワックスとしては、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、酸化型のポリプロピレン、酸化型のポリエチレン等が挙げられる。ポリオレフィン系ワックスの具体例としては、例えば、Hoechst Wax PE520、Hoechst Wax PE130、Hoechst Wax PE190(ヘキスト製)、三井ハイワックス200、三井ハイワックス210、三井ハイワックス210M、三井ハイワックス220、三井ハイワックス220M(三井石油化学工業(株)製)、サンワックス131-P、サン

ワックス151-P、サンワックス161-P（三洋化成工業（株）製）などのような非酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wax PED121、Hoechst Wax PED153、Hoechst Wax PED521、Hoechst Wax PED522、同Ceridust 3620、同Ceridust VP130、同Ceridust VP5905、同Ceridust VP9615A、同Ceridust TM9610F、同Ceridust 3715（ヘキスト製）、三井ハイワックス420M（三井石油化学工業（株）製）、サンワックスE-300、サンワックスE-250P（三洋化成工業（株）製）などのような酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wachs PP230（ヘキスト製）、ビスコール330-P、ビスコール550-P、ビスコール660P（三洋化成工業（株）製）などのような非酸化型ポリプロピレンワックス、およびビスコールTS-200（三洋化成工業（株）製）などのような酸化型ポリプロピレンワックスが例示される。

【0045】

これらの離型剤は、単独であるいは組合せて使用することができる。離型剤としては、低軟化点（融点）の化合物が好ましく、軟化点が40～130℃、好ましくは50～120℃のものが、好ましく使用される。なお、軟化点は、セイコーインスツルメント（株）製「DSC120」で測定されるDSC吸熱曲線における吸熱メインピーク値で表される。

【0046】

脂肪酸金属塩（金属石鹸）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム等が好ましく用いられる。

【0047】

（分散剤）

分散剤としては、金属石鹸、ポリエチレングリコール等が用いられる。

【0048】

（帯電制御剤）

帯電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得るものであれば、特に限定されない。有機帯電制御剤あるいは無機帯電制御剤が用いられる。正帯電制御剤としては、市販の正帯電制御剤が用いられる。例えば、ニグロシン

ベースEX（オリエント化学工業（株）製）、第4級アンモニウム塩P-51（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシン ボントロンN-01（オリエント化学工業（株）製）、スーダンチーフシュバルツBB（ソルベントブラック3：Color Index 26150）、フェットシュバルツHBN（C.I. NO.26150）、ブリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ製）、ザボンシュバルツX（ファルベルケ・ヘキスト製）が挙げられる。中でも第4級アンモニウム塩P-51が好ましく用いられる。上記の他に、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料なども正帯電制御剤として用いられる。これらの正帯電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができる。

【0049】

負帯電制御剤としては、市販の負帯電制御剤が用いられる。例えば、オイルブラック（Color Index 26150）、オイルブラックBY（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンS-22（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体E-81（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土谷化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシンSO（オリエント化学工業（株）製）、セレスシュバルツ（R）G（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ製）、クロモーゲンシュバルツET00（C.I.NO.14645）、アゾオイルブラック（R）（ナショナル・アニリン製）などが挙げられる。中でも、サリチル酸金属錯体E-81が好ましく用いられる。これらの正帯電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができる。

【0050】

（磁性剤）

磁性剤としては、例えば、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Zn等の金属粉、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Cr₂O₃、フェライト等の金属酸化物、マンガンと酸を含む合金等の熱処理によって強磁性を示す合金等が挙げられる。これらは、予めカップリング剤等で処理したものをを用いてもよい。

【0051】

(トナー母粒子の製造)

トナー母粒子は上記、結着樹脂に、着色剤、並びに必要なに応じて、離型剤、分散剤、帯電制御剤、磁性剤などの内添剤を添加して、製造される。例えば、混練・粉碎・分級工程を含む粉碎法により、トナー母粒子を作成する方法を説明する。まず、結着樹脂、着色剤、および離型剤等の添加剤を所定量、例えば、ヘンシェルミキサー 20B (三井鉱山 (株)) などの混合機に投入し、均一に混合する。結着樹脂、着色剤、および離型剤等の添加剤の混合割合は、トナーの色、帯電性などを考慮して、適宜決定される。

【0052】

上記混合物は、ついで、二軸混練押出機 (池貝化成 (株) 製 PCM-30) に投入されて、均一に熔融混練される。熔融混練手段としては、他に「TEM-37」 (東芝機械 (株))、「KRCニーダー」 ((株) 栗本鉄工所) 等の連続式混練機や加熱・加圧ニーダーのようなバッチ式混練機等が挙げられる。得られた熔融混練物を、粉碎手段を用いて、微粉碎し、所望の平均粒子径のトナー母粒子が得られる。粉碎は、例えば、ジェット粉碎機 200AFG (ホソカワミクロン (株)) あるいは IDS-2 (日本ニューマチック工業 (株)) を使用するジェットエアーによる衝突粉碎の他に、機械式粉碎機ターボミル (川崎重工 (株))、スーパーローター (日清エンジニアリング (株)) 等により行われる。

【0053】

次に、例えば、風力又はローター回転を用いて、得られたトナー母粒子の粒度が調整される。例えば、風力分級装置 100ATP (ホソカワミクロン (株)) 又は DSX-2 (日本ニューマチック工業 (株)) 又はエルボージェット (日鉄鉱業 (株)) 等を使用すると、シャープな粒径分布となる。

【0054】

トナー母粒子は、また、トナー母粒子を構成する樹脂並びに着色剤などの内添剤を有機溶媒に溶解し、水性溶媒にて、分級剤・乳化剤と共に分散・造粒し、分離・乾燥する方法で作製してもよい。

【0055】

(ii) 負帯電性シリカ微粒子

本発明に用いられる負帯電性シリカ微粒子には、特に制限がない。負帯電性シリカ微粒子として、一般に、平均粒子径が4～120 nm、好ましくは5～50 nm、さらに好ましくは平均粒子径が10～40 nmの負帯電性シリカ微粒子が用いられる。負帯電性シリカ微粒子の平均粒子径が小さい程、得られるトナーの流動性が高くなる。4 nmより小さいとトナー母粒子に埋没してしまう虞がある。120 nmを超えると、流動性が極端に悪くなる虞がある。なお、本明細書において、負帯電性シリカ、正帯電性シリカ、トナー母粒子、トナー粒子などの微粒子について平均粒子径というときは、特に断らない限り、体積平均粒子径を意味する。

【0056】

負帯電性シリカ微粒子は疎水化处理されていることが好ましい。負帯電性シリカ微粒子の表面を疎水性にすることにより、トナーの流動性および帯電性がさらに向上する。シリカ微粒子の疎水化は、アミノシラン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロロシランなどのシラン化合物；あるいはジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、フッ素変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイルを用いて、例えば、湿式法、乾式法など当業者が通常使用する方法により行われる。

【0057】

疎水性負帯電性シリカ微粒子としては、市販の日本アエロジル（株）製のRX200、同RX50、キャボット（株）製のTG811F、同TG810G、同TG308Fなどが用いられる。

【0058】

(iii) 正帯電性シリカ微粒子

本発明に用いられる正帯電性シリカ微粒子には、特に制限がない。正帯電性シリカ微粒子の体積平均粒子径は、流動性などを考慮して、10～50 nmであることが好ましく、15～40 nmであることがさらに好ましい。

【0059】

正帯電性シリカ微粒子は、疎水化处理されていることが好ましい。正帯電性シ

リカ微粒子の表面を疎水性にすることにより、トナーの流動性および帯電性がさらに向上する。正帯電性シリカ微粒子の疎水化は、上記負帯電性シリカ微粒子の疎水化と同じ方法により行われる。

【0060】

疎水性正帯電性シリカ微粒子としては、市販の日本アエロジル（株）製のNA50H、キャボット（株）製のTG820Fなどが用いられる。

【0061】

(iv) 酸化チタン（チタニア）微粒子

本発明で用いられる酸化チタン微粒子には、特に制限はない。比較的電気抵抗率の小さい酸化チタンの微粒子が好ましく用いられる。酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型、ルチルーアナターゼ型などの結晶形を取り得る。いずれの結晶系の酸化チタンを用いてもよいが、ルチルーアナターゼ型の酸化チタンが、電荷の調整をしやすい点、印字枚数が増えても、酸化チタン粒子がトナー母粒子内に埋没し難いなどの点で好ましく用いられる。

【0062】

酸化チタン微粒子の大きさに特に制限はないが、粒径あるいは長軸の大きさが10～30nmの大きさであることが好ましい。ルチルーアナターゼ型の酸化チタンの場合、長軸が20nm程度の酸化チタン微粒子であることが好ましい。

【0063】

酸化チタンの微粒子の表面が疎水性であることが、安定な帯電性を維持し、流動性を向上させる上で好ましい。酸化チタン微粒子の疎水化は、上記負帯電性シリカ微粒子の疎水化と同じ方法で行われる。

【0064】

疎水性酸化チタン微粒子としては、チタン工業（株）製のSTT-30sなどが用いられる。

【0065】

(v) 長鎖脂肪酸またはその塩

本発明に用いられる長鎖脂肪酸またはその塩に特に制限はない。長鎖脂肪酸としては、好ましくは炭素数10～30、より好ましくは炭素数12～28の長鎖

脂肪酸が用いられる。長鎖脂肪酸としては、長鎖飽和脂肪酸あるいは長鎖不飽和脂肪酸が用いられるが、好ましくは長鎖飽和脂肪酸である。長鎖脂肪酸は分岐を有していてもよい。直鎖飽和脂肪酸、例えばステアリン酸が好ましく用いられる。

【0066】

前記長鎖脂肪酸は、塩の形態で用いることが好ましく、金属塩（いわゆる金属石鹸）の形態であることがさらに好ましい。長鎖脂肪酸の金属塩としては特に制限はないが、例えば、カルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、リチウム塩等が挙げられる。金属石鹸としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の微粒子が好ましく用いられる。長鎖飽和脂肪酸またはその塩でなる粒子は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0067】

(vi) 無機微粒子

酸化チタン微粒子以外の無機微粒子も、帯電性の制御、流動性の向上を目的として外添され得る。例えば、無機微粒子としては、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化インジウム等の金属酸化物の微粒子；窒化珪素等窒化物の微粒子；炭化珪素等の炭化物の微粒子；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の金属塩の微粒子；並びにこれらの複合物等の無機微粒子が挙げられる。電気抵抗率が $10^9 \Omega \text{ cm}$ 以下の、比較的電気抵抗率の小さい金属酸化物の微粒子が好ましく用いられる。

【0068】

添加する無機微粒子の大きさに特に制限はないが、粒径が $10 \sim 30 \text{ nm}$ の大きさであることが好ましい。これらの無機微粒子は、帯電特性の安定化を目的として、その表面を疎水化処理することが好ましい。疎水化処理は、上記負帯電性シリカ微粒子、正帯電性シリカ微粒子の疎水化方法のいずれかと同じ方法が採用される。

【0069】

(II) 本発明のトナーおよびその製造方法

本発明においては、外添剤の添加順序を特定することにより、3種類のトナー（トナーA、トナーB、およびトナーC）が製造される。

【0070】

[トナーA]

トナーAは、（1）結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；（2）酸化チタン微粒子を外添する工程；および（3）正帯電性シリカ微粒子を外添する工程；をこの順で行うことによって得られる。

【0071】

以下、トナーAの製造方法について、さらに詳しく説明する。工程（1）では、結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子が外添される。この工程（1）においては、粒子径が均一な負帯電性シリカ微粒子を単独で用いてもよいが、平均粒子径が異なる2以上の負帯電性シリカ微粒子を併用することが好ましい。一般には、平均粒子径の小さい負帯電性シリカ微粒子（小粒子径のシリカ）が用いられているが、これと平均粒子径の大きい負帯電性シリカ微粒子（大粒子径のシリカ）とを併用することにより、小粒子径のシリカのみを用いる場合に比べて、帯電量の絶対値を大きくすることができるとともに、大粒子径のシリカが抵抗となり、小粒子径のシリカがトナー母粒子内に埋没されることが妨げられるため、長期の帯電の安定に優れるようになる。さらに、トナーの流動性を向上させ、熱に対するブロッキング効果を発揮して、トナーの保存性を高めることが可能となる。好ましくは、小粒子径のシリカとして平均粒子径が5～20nm、好ましくは10～15nmの負帯電性シリカ微粒子と大粒子径のシリカとして平均粒子径が20～50nm、好ましくは20～40nmの負帯電性シリカ微粒子とを用いることが好ましい。また、大粒子径のシリカと小粒子径のシリカとの平均粒子径の差は、10nm以上あることが好ましく、20nm以上あることがさらに好ましい。

【0072】

大粒子径のシリカと小粒子径のシリカとの添加比が質量比で1：3～3：1、好ましくは1：2～2：1、さらに好ましくは1：1.5～1.5：1であるこ

とが、トナーに流動性を付与し、かつ帯電の長期安定性を得る上で好ましい。

【0073】

大粒子径シリカと小粒子径シリカとは、同時に混合して外添してもよく、いずれかを先に外添し、次いで、他方を外添してもよい。

【0074】

次に、酸化チタン微粒子を外添し（工程（2））、ついで、正帯電性シリカ微粒子を外添する（工程（3））。酸化チタン微粒子および正帯電性シリカ微粒子は、表面が疎水化处理されていることが、トナーの流動性を良好にするために、好ましい。

【0075】

トナーAの製造に用いられる負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、正帯電性シリカ微粒子などの添加量は、トナー母粒子の粒子径分布あるいは流動性などにより、または外添剤の粒子径分布、所望の帯電量などにより、変動し得る。負帯電性シリカ微粒子の場合、例えば、上記小粒子径のシリカであれば、トナー母粒子100質量部に対して0.5～2.0質量部、好ましくは0.7～1.5質量部添加される。大粒子径シリカの場合、0.5～2.0質量部、好ましくは、0.6～1.5質量部添加される。大粒子径シリカと小粒子径シリカとを併用する場合、上記混合比率を考慮しつつ、トナー母粒子100質量部に対して合計量で0.5～2.5質量部、好ましくは0.7～2.0質量部添加される。

【0076】

酸化チタン微粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.2～2.0質量部、好ましくは0.3～1.5質量部添加される。

【0077】

正帯電性シリカ微粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.1～1.0質量部、好ましくは0.2～0.8質量部添加される。

【0078】

前記酸化チタン微粒子と前記正帯電性シリカ微粒子とは、質量比で1：3～3：1の範囲で外添されることが、トナーの電気抵抗の極端な低下を引き起こすことなく電荷の調整が行える点で、好ましい。

【0079】

なお、必要に応じて、電荷調整、流動性改善等を目的として上記(vi)の無機微粒子を添加してもよい。無機微粒子の添加は、負帯電性シリカ微粒子の外添後であれば、工程(2)および工程(3)の前後あるいは工程(2)または工程(3)において、行ってもよい。工程(2)の酸化チタン微粒子と同時に添加することが、帯電性の安定化の観点から好ましい。

【0080】

トナー母粒子への上記負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、正帯電性シリカ微粒子の外添は、ヘンシェルミキサー、パーペンマイヤー等の高速流動混合機、メカノケミカル法を用いる混合機等の、当業者が通常用いる機械あるいは方法を用いて行われる。トナーAは、例えば、トナー母粒子と負帯電性シリカ微粒子とを、ヘンシェルミキサーに投入し、所定の攪拌速度で所定時間攪拌し、次いで、酸化チタン微粒子を投入してさらに所定の攪拌速度で所定時間攪拌し、最後に、正帯電性シリカ微粒子を投入して所定の攪拌速度で所定時間攪拌することによって、得られる。それぞれの工程における攪拌速度および時間は、独立に設定し得るが、同一条件であってもよい。

【0081】

本発明のトナーAの製造方法によれば、上記工程(1)において、負帯電性シリカ微粒子をまず単独で添加することにより、トナー母粒子と負帯電性シリカ微粒子との間の静電的引力が正帯電性シリカ微粒子により妨害されず、さらに、負帯電性シリカ微粒子の仕事関数とトナー母粒子の仕事関数との差異が大きいため、負帯電性シリカ微粒子を強くトナー母粒子に付着させることができる。これによって、負帯電性シリカ微粒子の脱離が防止され、帯電性の変化が小さくなり、帯電性が長期的に安定化するという効果が得られる。

【0082】

上記工程(2)においては、負帯電性シリカ微粒子あるいは正帯電性シリカ微粒子と同時に添加する場合に比べ、酸化チタン微粒子の仕事関数と負帯電性シリカ微粒子を外添した母粒子の仕事関数との関係から、酸化チタン微粒子の遊離を抑制することができる。

【0083】

酸化チタンは低電気抵抗性であるため、酸化チタン微粒子が表面に存在すると過度に電荷が逃げる可能性が高い。他方、正帯電性シリカ微粒子は、正帯電しており、かつ電気抵抗値も高い。そこで、酸化チタン微粒子を外添した後、工程（3）において正帯電性シリカ微粒子を外添することにより、正帯電性シリカ微粒子が電荷調整剤として機能し、トナーの電気抵抗率の低下が抑制され、電荷が均一化される。さらに、トナー中に正帯電したトナー粒子が適切な割合で遊離して存在することとなり、トナーの流動性が良好となるとともに、遊離している正帯電トナー粒子がキャリアの働きをして、帯電性がより均一となる。

【0084】

これに対して、従来のトナー、例えば、上記特許文献1～4に記載のトナーは、正帯電性シリカ微粒子と負帯電性シリカ微粒子とを同時に外添して得られたものである。正帯電性シリカ微粒子と負帯電性シリカ微粒子とを同時に添加することにより、トナー母粒子と負帯電性シリカ微粒子との間の静電的引力が小さくなり、負帯電性シリカ微粒子の離脱が起りやすくなっていると考えられる。

【0085】

このように、本発明のトナーAは、従来の同時混合法で得られたトナーに比べ、均一な帯電性を有し、負帯電性および／または正帯電性シリカ微粒子あるいは酸化チタン微粒子の遊離を抑制することによって、均一な帯電性が長期に亘って安定して維持され、優れた流動性が長時間維持されるという優れた効果を有している。

【0086】

[トナーB]

トナーBは、（1）結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程；（2）酸化チタン微粒子を外添する工程；（3）正帯電性シリカ微粒子を外添する工程；および（4）長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添する工程；をこの順で行うことによって得られる。トナーBの製造工程における工程（1）～（3）は、トナーAの製造工程と共通であり、そこで使用される各材料、外添の方法なども、トナーAの場合と共通である。さらに、大

粒径シリカと小粒径シリカとを上記特定範囲で混合して外添することが好ましいことも、トナーAの製造の場合と同じである。トナーBは、上記工程(1)～(3)の後に、さらに長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添する(4)の工程を行うことによって、得られる。工程(3)の後で、長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子をさらに外添することによって、正帯電シリカ微粒子の遊離および酸化チタン微粒子の遊離を抑制することができ、トナーAよりもさらに帯電安定性が良好となる。

【0087】

長鎖脂肪酸またはその塩でなる微粒子は、上記の通り、正帯電シリカ微粒子の遊離および酸化チタン微粒子の遊離を抑制することができる。これは、長鎖脂肪酸またはその塩でなる微粒子が、正帯電シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の結着剤として作用していることによると考えられるが、さらにトナーの凝集防止効果、流動補助剤、滑剤などとして作用していることも考えられる。

【0088】

長鎖飽和脂肪酸またはその塩でなる粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.1～1.0質量部、好ましくは0.1～0.5質量部添加される。長鎖飽和脂肪酸またはその塩でなる粒子の外添方法には特に制限がなく、上記トナーAにおける外添方法が適用される。

【0089】

このようにして得られるトナーBは、従来の同時混合法で得られたトナーに比べ、均一な帯電性を有し、この帯電性が長期に亘って安定に維持され、優れた流動性が長時間維持される。さらにトナーAに比べて帯電性がさらに向上するという優れた効果を有している。

【0090】

[トナーC]

トナーCは、以下の工程(1)～(3'):(1)結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に負帯電性シリカ微粒子を外添する工程;(2)酸化チタン微粒子を外添する工程;および(3')正帯電性シリカ微粒子と長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子とを外添する工程;をこの順で行って得られる。

【0091】

このトナーCの製造工程（1）および（2）は、トナーAおよびトナーBの製造工程（1）および（2）と同じである。しかし、トナーAにおいては、工程（3）において正帯電性シリカ微粒子のみが外添され、トナーBにおいては、工程（3）で正帯電性シリカ微粒子が、工程（4）で長鎖飽和脂肪酸またはその塩となる粒子がこの順で別々に添加されるのに対して、トナーCは、工程（3'）で正帯電性シリカ微粒子と長鎖飽和脂肪酸またはその塩となる粒子とを同時に添加する点で、異なる。

【0092】

この工程（1）～（3'）で得られるトナーCは、負帯電性シリカ微粒子の脱離が防止され、帯電性の変化が小さくなり、帯電性が長期に亘って安定に維持されるという工程（1）の効果と、負帯電性シリカ微粒子を外添した母粒子の仕事関数との関係から、酸化チタン微粒子の遊離を抑制することができるという工程（2）の効果に加えて、工程（3'）により、シリカ微粒子の遊離および酸化チタン微粒子の遊離をさらに抑制することができ、さらに帯電安定性を良好とすることができる。

【0093】

なお、工程（1）の負帯電性シリカ微粒子の外添に際し、大粒径シリカと小粒径シリカとを上記特定範囲で混合して外添することが好ましいのは、トナーAの場合と同じである。また、トナーCにおける負帯電性シリカ微粒子、正帯電性シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の添加量、並びにこれらの外添剤の外添方法は、トナーAの場合と同様である。また、必要に応じて無機微粒子を添加する場合、無機微粒子は、工程（2）の酸化チタン微粒子の外添と同時か、工程（2）と工程（3'）との間で行うことが好ましい。

【0094】

本発明のトナーA、BおよびCは、どのようなタイプの画像形成装置にも用いられる。1成分系のトナーを用いる画像形成装置でもよく、2成分系のトナーを用いる画像形成装置でもよい。また、接触現像方式の画像形成装置であってもよく、非接触式方式の画像形成装置であってもよい。本発明のトナーを用いること

ができる一成分系の接触式画像形成装置は、例えば、特許文献7に詳細に説明されている。本発明の画像形成装置は、感光体で代表される静電潜像が形成される潜像担持体と、この潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送する、現像ロールで代表されるトナー担持体、およびこのトナー担持体により潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器とを少なくとも備えている。本発明のトナーはトナー収容部に収容されており、トナー収容部から現像ロール（トナー担持体）に搬送され、現像ロール（トナー担持体）を介して感光体（潜像担持体）に供給され、転写されて画像を形成する。トナー規制部材は、現像ロール（トナー担持体）から感光体（潜像担持体）に過剰な供給がされないように、トナー供給量を調整する。

【0095】

【実施例】

以下、本発明を、実施例をもとに説明する。

【0096】

（トナー母粒子の調製）

まず、スチレン-アクリル系の結着樹脂100質量部に、赤色顔料C.I.12055 3.5質量部、およびサリチル酸クロム錯体1.0質量部を、それぞれヘンシェルミキサー20B（三井鉱山（株））に投入し、均一に混合した。この混合物を二軸混練押出機（池貝化成（株）製PCM-30）を用いて熔融混練し、冷却後、ジェット粉砕機200AFG（ホソカワミクロン（株））を用いて、ジェットエアーにより、粉砕した。次に、風力分級装置100ATP（ホソカワミクロン（株））を使用して、体積平均粒径 $8.5\mu\text{m}$ のトナー母粒子を調製した。

【0097】

（外添剤）

本実施例で、トナー母粒子に外添する外添剤を、表1に示す。

【0098】

【表 1】

	外添剤	商品名		平均粒子径	製造元
a1	負帯電性シリカ	疎水性負帯電性シリカ	RX200	15nm	日本アエロジル
a2	負帯電性シリカ	疎水性負帯電性シリカ	RX50	40nm	日本アエロジル
b	酸化チタン	疎水性酸化チタン*)	STT-30s	長軸20nm	チタン工業
c	正帯電性シリカ	疎水性正帯電性シリカ	NA50H	30nm	日本アエロジル
d	長鎖脂肪酸塩	ステアリン酸マグネシウム			

*)ルチル-アナターゼ型

【0099】

(外添処理)

本発明の実施例においては、各工程における外添処理は、トナー母粒子100質量部に対して、外添剤を所定量添加し、ヘンシェルミキサーFM20B（三井鉱山（株）製）を用いて、Z0S0型の攪拌羽根を用い、回転数2000rpmで、3分間攪拌して行った。例えば、トナーAの製造工程（2）では、工程（1）で得られた混合物に、トナー母粒子100質量部に対して酸化チタン微粒子を所定量加えて、同じ条件で、ヘンシェルミキサーによる攪拌処理を行った。

【0100】

(実施例1：トナーAの製造)

上記得られたトナー母粒子100質量部に、RX200を1質量部添加することにより、外添処理を行った（工程（1））。工程（1）で得られた混合物に、STT-30sを0.5質量部添加することにより、外添処理を行った（工程（2））。次に、工程（2）で得られた混合物にNA50Hを0.5質量部投入して外添処理を行い（工程（3））、トナーAを得た。表2にこの工程を示す。

【0101】

(実施例2：トナーBの製造)

実施例1で得られたトナーAに、さらにステアリン酸マグネシウムの粉末を0.1質量部添加して、外添処理を行い、トナーBを製造した。表2にこの工程を示す。

【0102】

(実施例3：トナーC1の製造)

トナー母粒子100質量部に、RX200を1質量部添加することにより、外添処理を行った(工程(1))。工程(1)で得られた混合物にSTT-30sを0.5質量部添加することにより、外添処理を行った(工程(2))。次に、工程(2)で得られたトナーに、NA50Hを0.5質量部およびステアリン酸マグネシウムを0.1質量部添加することにより外添処理を行い(工程(3'))、トナーC1を得た。表2にこの工程を示す。

【0103】

(実施例4：トナーC2の製造)

実施例3において、工程(1)において、RX200を1質量部添加する代わりに、RX200を0.5質量部およびRX50を0.5質量部添加した以外は、実施例3と同様に処理して、トナーC2を得た。表2にこの工程を示す。

【0104】

(比較例1)

負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および正帯電性シリカ微粒子を、実施例1と同じ割合で使用し、一度に混合して外添処理を行うこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1のトナーDを得た。表2にこの工程を示す。

【0105】

(比較例2)

実施例1の工程(2)と工程(3)とを入替えること、すなわち、負帯電性シリカ微粒子の後に正帯電性シリカ微粒子を外添し、ついで、酸化チタン微粒子を外添すること以外は実施例1と同様にして外添処理を行い、比較例2のトナーEを得た。表2にこの工程を示す。

【0106】

(比較例3)

工程(3)を行わないこと(正帯電性シリカ微粒子を外添しないこと)以外は実施例1と同様にして外添処理を行い、比較例3のトナーFを得た。表2にこの工程を示す。

【0107】

(比較例4)

負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、正帯電性シリカ微粒子およびステアリン酸マグネシウムを、実施例2と同じ割合で使用し、一度に混合して外添処理を行うこと以外は、実施例2と同様にして、比較例1のトナーGを得た。表2にこの工程を示す。

【0108】

【表2】

	外添剤					外添順序				
	a1	a2	b	c	d	1段目	2段目	3段目	4段目	
実施例1	1.0	—	0.5	0.5	—	a1	b	c	—	トナーA
実施例2	1.0	—	0.5	0.5	0.1	a1	b	c	d	トナーB
実施例3	1.0	—	0.5	0.5	0.1	a1	b	c+d	—	トナーC1
実施例4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	a1+a2	b	c+d	—	トナーC2
比較例1	1.0	—	0.5	0.5	—	a1+b+c	—	—	—	トナーD
比較例2	1.0	—	0.5	0.5	—	a1	c	b	—	トナーE
比較例3	1.0	—	0.5	—	—	a1	b	—	—	トナーF
比較例4	1.0	—	0.5	0.5	0.1	a1+b+c+d	—	—	—	トナーG

外添剤の数字は、トナー母粒子100質量部に対する添加量(質量部)を示す。

【0109】

(実施例5)

上記の方法(表2)で得られたトナーA～Gを評価した。評価項目および評価方法は、以下の通りである。

【0110】

1. 外添剤(シリカ微粒子、酸化チタン微粒子)の遊離率

外添剤(シリカ微粒子、酸化チタン微粒子)の遊離率は、PT1000パーティクルアナライザー(横河電気(株)製)を用いて測定した。この外添剤の遊離率の測定方法の詳細は、特許文献7(特開2002-202622号公報)に記載されている。簡単に述べると、この原理は、トナー粒子をプラズマ中に導入し

て、トナー粒子を励起・発光させ、その強さと時間を測定することにより、遊離率を求めるものである。例えば、 SiO_2 の遊離率は、 SiO_2 が外添されたトナー粒子をプラズマ中に導入し、トナー粒子中の SiO_2 の発光強度を測定する。その発光強度から、 SiO_2 が外添されたトナー粒子を真球粒子と仮定して真球粒子の粒径（等価粒径）を求める。遊離した SiO_2 も、トナー粒子の場合と同様に、その発光強度から SiO_2 の等価粒径が求められる。ただし、遊離した SiO_2 の発光強度は小さいので、等価粒径は小さくなる。従って、等価粒径を比較することにより、トナー粒子と遊離している外添剤とが区別される。従って、外添剤 SiO_2 の全検出個数を求め、等価粒径の小さい個体を遊離外添剤粒子数とすると、以下の式（X）により求められる。

【0111】

【数1】

$$\text{遊離率} = \frac{\text{遊離外添剤の検出数}}{\text{外添剤の全検出数}} \times 100(\%) \quad (\text{X})$$

【0112】

また、トナー粒子に付着した SiO_2 は、トナー粒子と同期して同時に発光するが、トナー粒子に付着していない SiO_2 は、トナー粒子とは同時に発光せず、時間がずれて発光する（非同期）ことを利用して、 SiO_2 がトナー粒子に付着しているか、遊離しているかを区別する。この測定値をもとに、遊離率は以下の式（Y）により求められる。

【0113】

【数2】

$$\text{遊離率} = \frac{\text{外添剤非同期カウント}}{\text{外添剤非同期カウント} + \text{同期カウント}} \times 100(\%) \quad (\text{Y})$$

【0114】

本実施例においては、式 (Y) を採用した。なお、酸化チタン微粒子の遊離率を測定する場合は、プラズマ中で酸化チタン微粒子を発光させて、同様に測定すればよい。また、トナー母粒子の体積平均粒子径も、例えば、トナー母粒子に含まれる着色剤をプラズマ中で発光させ、等価粒径を求めることにより、求められる。

【0115】

2. 帯電量および帯電の均一性

トナーの帯電量は、ホソカワミクロン（株）製の E-SPART アナライザーを用いて以下の様にして測定した。実施例 1～4 および比較例 1～4 で調製したトナーとキャリアとを混合し、攪拌してトナーを帯電させた。その後、窒素ガスを、トナーとキャリアとの混合物に吹き付けることにより、トナーとキャリアとを分離した。ついで、トナー 1 個毎の帯電量 (Q/m) を測定して、トナーの帯電量の分布を求めた。トナーの帯電量の均一性は、トナー 1 個の帯電量 (Q/m) の個数分布において、最大頻度の帯電量 (Q_1/m_1) と測定したトナーの総帯電量を測定カウント（個数）で除した値 (Q_2/m_2) との差、すなわち、 $(Q_1/m_1) - (Q_2/m_2)$ の絶対値が小さい程、帯電量の分布はシャープ（均一）であり、 $(Q_1/m_1) - (Q_2/m_2)$ の絶対値が大きい程、帯電量の分布はブロード（不均一）であると判断する。

【0116】

なお、キャリアとしては、日立金属（株）製 KBN100 フェライトキャリアを用いた。

【0117】

3. トナーの電気抵抗率

三協パイオテックス（株）製のハイブリッド型電気抵抗率テスト (DRT-1 型) を用い、JISB9915 に従って、測定を行った。

【0118】

上記評価結果を表 3 に示す。

【0119】

【表 3】

		a	b	c	電気 抵抗率	シリカの 遊離率	酸化チタン の遊離率
		Q_1/m_1 ($\mu\text{C/g}$)	Q_2/m_2 ($\mu\text{C/g}$)	a-b ($\mu\text{C/g}$)	($\Omega \cdot \text{cm}$)	(%)	(%)
実施例1	トナーA	-12.48	-15.69	3.21	4.2×10^{16}	0.43	0.68
実施例2	トナーB	-11.86	-12.26	0.40	4.3×10^{16}	0.38	0.46
実施例3	トナーC1	-11.53	-11.66	0.13	4.4×10^{16}	0.38	0.51
実施例4	トナーC2	-11.56	-11.69	0.13	4.1×10^{16}	0.39	0.43
比較例1	トナーD	-13.56	-19.63	6.07	4.6×10^{16}	0.89	1.06
比較例2	トナーE	-12.96	-16.31	3.35	4.5×10^{16}	0.46	1.28
比較例3	トナーF	-13.44	-20.68	7.24	7.9×10^{15}	0.38	0.98
比較例4	トナーG	-12.96	-16.31	3.35	4.5×10^{16}	0.46	1.28

【0120】

表3のcの結果から、本発明の、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、正帯電性シリカ微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を特定の順序で外添して得られたトナーは、これらを同時に添加した場合（比較例1および4）、酸化チタン微粒子と正帯電性シリカ微粒子を逆の順で添加した場合（比較例2）、および正帯電性シリカ微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添しなかった場合（比較例3）に比べて、帯電の均一性に優れていること、およびシリカ微粒子の遊離率が低く、酸化チタン微粒子の遊離率も非常に低いことがわかる。

【0121】

実施例1と比較例1とは、同一量の負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および正帯電性シリカ微粒子を使用している。しかし、外添方法を変えることによって、負帯電性シリカ微粒子が強く付着することが、シリカの遊離率の結果から示唆される。

【0122】

さらに、実施例1と比較例2とを対比すると、正帯電性シリカ微粒子－酸化チタン微粒子の順（比較例2）に代えて酸化チタン微粒子－正帯電性シリカ微粒子

の順（実施例 1）で外添処理することにより、酸化チタン微粒子の遊離率が大きく減少することがわかる。

【0123】

また、実施例 1 の結果と比較例 3 の結果とを比較すると、酸化チタン微粒子と正帯電性シリカ微粒子とを併用しても、トナーの電気抵抗が極端に低下することがなく、電荷の調整が可能であることがわかる。酸化チタン微粒子がトナー表面に存在している場合、電気抵抗値が小さいため電荷が過剰に逃げやすいが、酸化チタン微粒子－正帯電性シリカ微粒子をこの順で外添することにより、過剰な電荷の消去を防止し、トナー全体の電荷を低めに、かつ均一に調整することができる。

【0124】

実施例 2～4 の結果と比較例 4 の結果とを比較すると、正帯電性シリカの外添後、あるいは正帯電性シリカと同時に長鎖脂肪酸の金属塩（ステアリン酸マグネシウム）を添加することにより、遊離しているシリカ微粒子および酸化チタン微粒子の量が低下している（換言すれば、シリカ微粒子がトナー母粒子に効率よく取りこまれている）ことがわかる。これによって、使用時における電荷の経時変化を小さくすることが可能となる。

【0125】

これらの中でも、実施例 3 および 4 のトナーが均一な帯電性を示し、実施例 4 の酸化チタン微粒子の遊離率も小さくなっているため、使用時においても帯電性が均一に保たれると考えられる。

【0126】

（実施例 6）

実施例 4 で得られたトナーを、コピー機（セイコーエプソン（株）製 LP-9300 機）に投入し、5%消費印字パターンで 3000 枚の印字を行い、印字前後のトナーについてその性状を比較した。結果を表 4 に示す。また、比較のため、負帯電性シリカ a1 と a2 を併用しない実施例 3 で得られたトナー C1、および比較例 4 で得られたトナー G の結果も合わせて、表 4 に示す。

【0127】

【表 4】

		a	b	c	電気 抵抗率	シリカの 遊離率	酸化チタン の遊離率
		Q_1/m_1 ($\mu\text{C/g}$)	Q_2/m_2 ($\mu\text{C/g}$)	a-b ($\mu\text{C/g}$)	($\Omega \cdot \text{cm}$)	(%)	(%)
実施例4 トナーC2	初期	-11.56	-11.69	0.13	4.1×10^{16}	0.39	0.43
	3000枚 印字後	-12.79	-13.56	0.77	4.3×10^{16}	0.38	0.63
実施例3 トナーC1	初期	-11.53	-11.66	0.13	4.4×10^{16}	0.38	0.51
	3000枚 印字後	-15.29	-17.81	2.52	5.3×10^{16}	0.42	0.69
比較例4 トナーG	初期	-12.96	-16.31	3.35	4.5×10^{16}	0.46	1.28
	3000枚 印字後	-14.81	-19.63	4.82	6.2×10^{16}	0.49	1.58

【0128】

実施例3および4は、シリカの遊離率および酸化チタンの遊離率が、比較例4に比べて、大きく改善されている。実施例3と実施例4とを比較すると、共に、3000枚印字後の酸化チタン微粒子の遊離率も小さく、均一な帯電性が維持されているが、特に負帯電性シリカa1とa2を併用する実施例4で得られたトナーC2の方がシリカを併用しない実施例3よりも、遊離率の増加が少ないことがわかる。このことから、粒子径の異なる2種類の負帯電性シリカ微粒子を適切な質量比で用いることにより、印字枚数増加に伴うトナーの帯電量の変化、電気抵抗率、シリカ、酸化チタン微粒子の遊離を抑制することが可能となることが示された。

【0129】

【発明の効果】

トナー母粒子に、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および正帯電性シリカ微粒子をこの順で；負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、正帯電性シリカ微粒子、および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子をこの順で；あるいは、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および正帯電性シリカ微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子をこの順で外添して得られるトナーは、帯

電性が均一となり、シリカ微粒子あるいは酸化チタン微粒子の遊離を抑制し、長期に安定な帯電性を維持し得、流動性にも優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカ微粒子あるいは酸化チタン微粒子の遊離を抑制し、均一な帯電性を長期に維持し得、流動性にも優れるトナーを提供すること

【解決手段】 トナー母粒子に、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および正帯電性シリカ微粒子をこの順で、；負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、正帯電性シリカ微粒子、および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子をこの順で、；あるいは、負帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および正帯電性シリカ微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子をこの順で外添して得られるトナー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 9 9 0 5
受付番号	5 0 3 0 0 0 7 1 7 6 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月17日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 0 9 9 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社